

電極触媒反応の理論的研究

((株)豊田中研^{*1}・科学技術振興機構^{*2}) 倉本 圭^{*1}・ 伴 美里^{*2}・ 兵頭 志明^{*1}

1. 緒 言

電極では固体と電解質溶液の接する二相界面が重要な役割をしている。一般的な固液二相界面との大きな違いは電極二相界面では電極の電位を制御できることである。この電極電位の効果を取り入れた計算を行うことが電極二相界面を理解し、電極反応を解析する上で重要である。本研究ではこのような効果を取り入れた量子化学計算プログラムを作成し、水素燃料電池の空気極の素反応解析に適用した。

2. 計 算

電極触媒表面モデルを図1に示した。参照電極に比べて電位Vが印加された動作電極表面のクラスターモデルを作成し、クラスターモデルの化学ポテンシャルを電位の対応する値に固定することで、電位規制計算を行うことができる。参照電極が標準水素電極の場合、クラスターモデルの化学ポテンシャルは4.4V(eV)になる。

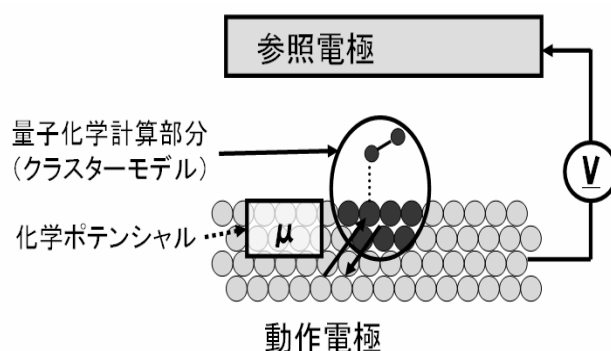


図1 . 電極触媒表面モデル。動作電極表面における化学ポテンシャルをクラスターモデルを用いて計算する。

クラスターモデルの電子状態計算は量子化学計算アプリケーション GAMESS[1]を用いて行い、方法はB3LYP法を用いた。基底関数は金属に対してはCRENBS[2]、水素、酸素に対してはVTZ[3]を用いた。

クラスターモデルの化学ポテンシャルは中辻の Dipped Adcluster Model 法[4]に従い、以下のような式で算出した。

$$-\frac{\partial E(n)}{\partial n} = \mu$$

$$E = 2\sum_k H_k + \sum_{k,l} (2J_{kl} - K_{kl}) + n\sum_k (2J_{km} - K_{km}) + nH_m + Q$$

この方法を用いて図2に示す反応についての解析を行った。電極電位は 1.2V の拘束条件で計算を行った。

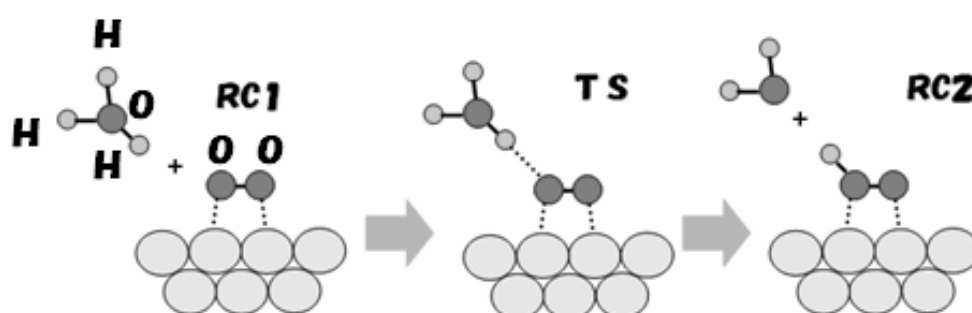


図2 . 酸素還元反応 $O_2 + H^+ + e^- \rightarrow O_2H$ モデル。この素反応が律速過程であると考えられる。

3. 結果と考察

酸素還元反応の一過程である $O_2 + H^+ + e^- \rightarrow O_2H$ の活性化エネルギーの計算値を表1に示した。この素反応の活性化エネルギーは、Pt<Pd<Ir<Rhの順で低いことが分かった。この方法を用いれば、ある電位における金属表面の安定な分子構造を検討することができる。

表1 . 活性化エネルギー

	Pt	Pd	Rh	Ir
E(kcal/mol)	14	22	47	38

4. 謝辞

この研究は JST-CREST "電極二相界面のナノ領域シミュレーション" の支援のもと行われた。

5. 文献

- [1]M. W. Schmidt et al., J. Comp. Chem. 14 (1993) 1347
- [2]R. B. Ross et al., J. Chem. Phys. 93 (1990) 6654
- [3]A. Schafer et al., J. Chem. Phys. 97 (1992) 2571
- [4]H. Nakatsuji, J. Chem. Phys. 87 (1987) 4995